



特 許 願

昭和47年8月16日

特許庁長官 三 宅 幸 夫 殿

1. 発明の名称

耐熱性熱硬化性樹脂の製造方法

2. 発明者

住所 群馬県安中市藤原3丁目11-20

氏名 山本 亮 (ほか2名)

3. 特許出願人

住所(居所) 東京都千代田区大手町二丁目4番1号

(204) 信越化学工業株式会社

氏名(名称) 代表取締役 社長 小林 周 蔵

4. 代理人 住所 〒103 東京都中央区日本橋本町4丁目9番地

永井ビル (電話東京(270) 0858, 0859)

氏名 倉田 山 本 亮

5. 添付書類の目録 (1) 明細書 1通

(2) 願書副本 1通  
委任状 1通

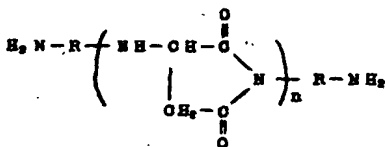
明 細 書

1. 発明の名称

耐熱性熱硬化性樹脂の製造方法

2. 特許請求の範囲

N, N' 置換ビスイミド化合物と、  
一般式



(式中、Rは二価の芳香族基であり、nは1～10の数である。)で示されるコヘタ酸イミド基を有するジアミンとを混合加熱することを特徴とする耐熱性熱硬化性樹脂の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は耐熱性を有す 熱硬化性樹脂の製造

① 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 49-41488

④公開日 昭49.(1974)4.18

②特願昭 47-81990

②出願日 昭47(1972)8.16

審査請求 未請求 (全6頁)

庁内整理番号

⑤日本分類

7133 45

7144 40

5746 37

7166 37

260E131.1

24 C42

250D121.3

250J12

方法に関するものである。

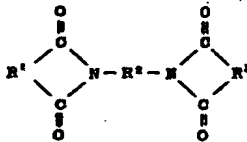
従来、耐熱性熱硬化性樹脂の製造方法としては、例えば酸素原子間が2個の有機基を介して結合しているビスマレイミドを単に加熱することによって耐熱性樹脂とする方法(特公昭46-20625号)が知られているが、ビスマレイミド自体が明確な融点をもつものであつて、この融点に達すると急に流れ出す性質を有するため、このものは加圧成形することが困難であるほか、この融点以上の温度における二重結合のラジカル連鎖重合速度が非常に大きいため、成型作業に種種の困難を伴ふという欠点があり、これにはまた急速な硬化による場合に成型物に歪を生じ易く、架橋密度が高くなると関連して、急激な熱変化ならびにその熱変化のくりかえしに対しわれ易い製品になるという欠点がある。

一方、前記したような不利 解決する目的で、脂肪族族を有す 分子量750～2000のジア

ミンと、ビスマレイミドから線状弾性体を する方  
法（米国特許第2818405号）も提案されて  
いるが、これには密度の大きい成型品を得ること  
ができず、またこれにはその製品が耐熱性に劣る  
という欠点がある。さらに、この種の製品につい  
ては、船底に対して抵抗性のもつものを得る目的  
において、炭素数30以下の芳香族ジアミンと、  
ビスマレイミドを反応させる方法（特公昭46-  
23250号）も公知とされているが、この場合  
にはビスマレイミドに配するジアミンの主鎖が長  
くなると、船底に対する溶解性が減少して得ら  
れるポリマーの耐熱性が低下するようになり、逆  
に主鎖が短くなると、可塑性および強度性が劣  
るようになるという欠点がある。

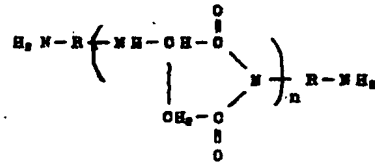
この発明は上記したような従来の欠点を解決し  
た耐熱性熱硬化性樹脂の製造方法を提供するもの  
であつて、これはN、N'置換ビスイミド化合物  
と、

原料とされるN、N'置換ビスイミド化合物は、  
式



（式中、R<sup>1</sup>は脂肪族不飽和結合を有する1個の  
有機基、R<sup>2</sup>は2個の有機基）で示されるもので、  
このN、N'置換ビスイミド化合物としては、具体  
的には、N、N'-エチレンビスマレイミド、N、N'-  
ω-フェニレンビスマレイミド、N、N'-p-  
フェニレンビスマレイミド、N、N'-ヘキサメ  
チレンビスマレイミド、N、N'-p,p'-ジフ  
エニルジメチルシリルビスマレイミド、N、N'-  
p,p'-ジフェニルメタンビスマレイミド、  
N、N'-p,p'-ジフェニルエーテルビスマ  
レイミド、N、N'-ジフェニルエーテルビス

一般式



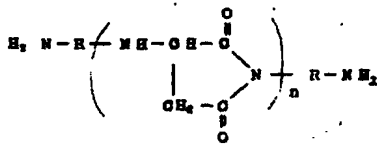
（式中、Rは二価の芳香族基であり、nは1～  
10の数である。）で示されるコヘク酸イミド基  
を有するジアミンとを混合加熱することを特徴と  
するものである。

これを説明すると、本発明者らは耐熱性熱硬化  
性樹脂の製造方法について種々研究した結果、  
N、N'置換ビスイミド化合物と、主鎖に耐熱性  
を有するコヘク酸イミド基を有するジアミンとを  
反応させると優れた耐熱性、耐酸碱性および耐熱  
衝撃性を有する耐熱性熱硬化性樹脂が得られるこ  
とを確認して本発明を完成した。

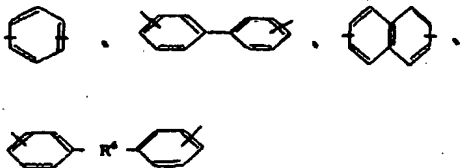
これをさらに詳細に説明すると、本発明の樹脂

マレイミド、N、N'-ジフェニルエーテルビス  
マレイミド、N、N'-ジシクロヘキシルメタン  
ビスマレイミド、N、N'-ω-キシリレンビス  
マレイミド、N、N'-p,p'-ベンゾフェノン  
ビスマレイミド、N、N'-(3,3'-ジクロロ-  
p,p'-ビフェニレン)ビスマレイミド、N、N'-  
p,p'-ジフェニルエーテルビスマレイミド、  
N、N'-p,p'-ジフェニルメタンビスマレイミド、  
N、N'-(3,3'-ジクロロ-4,4'-  
ジフェニルエーテル)ビスマレイミド、N、N'-  
-(3,3'-ジブロム-4,4'-ジフェニルメ  
タン)ビスマレイミドなどが例示される。

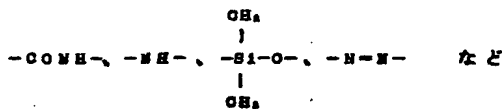
また、本発明において、上記N、N'置換ビス  
マレイミドと反応されるコヘク酸イミド基を有す  
るジアミンは、前記した一般式



で示されるもので、この式中に R で示される 2 個の芳香族基としては、例えば



(式中 R<sup>+</sup> は酸基、イオン、-COO-、-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>、



で結合された基)で示される基などをあげることができる。なお、n はそれが 10 以上では融点が高

イミド基を有するジアミンとの混合割合は、N'置換ビスイミド化合物 1 モルに対し該ジアミン化合物 1.1~100 モル、好ましくは 1.2~10 モルの範囲とすることがよい。これはジアミンが 1.1 モル以下では生成樹脂の架橋密度が低下して熱硬化性がおとろへ、硬化速度が開始に遅れるようになり、他方これが 100 以上とすると架橋密度が大となつて耐熱性樹脂を得ることができなくなるほか、硬化速度が急速となつて成型操作が困難となるためである。

また、この反応条件は温度 120℃~200℃、混合時間数分~数時間とすればよいが、これはまた上記したジアミンまたは N'置換ビスイミド化合物のいずれか一方の融点以上であれば、とくに溶媒などを用いる必要はなく塊状で実施することができるが、生成目的物の用途がワニス状の形態であることが要求される場合には例えばジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンある

上昇し、溶媒に対する溶解性および反応性が減少するので、これは 1~10 の範囲とされる。

このコハク酸イミド基を有するジアミンの具体例としては、例えばメタフェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルスルファイド、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、2,6-ジアミノピリジン、ビス(4-アミノフェニル)ジメチルシラン、ペンタジン、3,3'-ジクロロペンタジンなどがあげられる。これらのジアミン化合物は無水マレイン酸あるいはマレイン酸エステル 1 モルに対して、過剰の芳香族ジアミンを混合したのち、両者を熔融させるかあるいは溶媒の存在下で反応させ、加熱閉環イミド化することにより、容易に製造される。

本発明の方法における N, N'置換ビスイミド化合物と、前記した一般式で示されるコハク酸

いはジメチルアセタミドなどの不活性無性溶媒を用いて反応させればよい。

他方、前記のようにして得られた混合物は、これを 170~350℃の温度で数分~数時間加熱すればよく、こうすることにより目的とする耐熱性を有する熱硬化性樹脂成型物と極めて容易に得ることができる。

なお、この硬化にあつては、硬化促進剤として従来公知の硬化触媒例えばジクシルパーオキサイドなどのラジカル重合触媒を使用してもよく、これにはまたシリカ粉、炭素粉末、ポリイミド粉末、ポリテトラクロロエチレン粉末、ガラス繊維あるいは炭素繊維などの種々の添加剤を添加してもよい。

しかし、本発明の耐熱性熱硬化性樹脂は加圧プレス、トランスファージンターリング成型あるいは注型などの成型法により、レーダードーム、ジェットエンジン部品、防火壁、コネクタ、絶

鉄板、実圧器のブロック、無鉛油軸受、ワッシャ、ビニロンリングなどに行うことができるが、このものはまた上記した混合物を粉砕で溶解し、これをガラス繊維に散布含浸させ、プレブルグを作つたのち、さらにこれを加熱加圧して積層品としてもよく、このものは優れた機械的強度を有すると共に、耐熱性、耐炎性、耐放射線性を有するため、各種耐熱グレードとして電子機器、航空機などの分野に広く応用することができる。なお、これを金属箔と併用した積層品は局部過熱のため火災の原因となる電子機器に使用することもできる。

つぎに参考例および本発明の実施例を挙げる。

#### 参考例

ジアミノジフェニルメタン(0.75モル)  
14.87gを、アセトン200gに溶解し、これを5℃に冷却し攪拌しながら、これに無水マレイン酸(0.5モル)4.8gを100gのアセ

トロンに溶解した溶液を早急に添加して徐々に昇温し、アセトンをエスチルアセターで留去し、さらに昇温して、キシレンの沸点下で還流を行ないつつ脱水環化反応を3時間行なつたところ、留出成分が収率98%で得られ、ついでこれを冷却してキシレンを分離したところ、淡褐色の固体状の生成物が得られた。このものは融点131~133℃を有し、赤外線分光分析において波長1700 $\mu$ mにイミド基の顕著な吸収が見られたほか、二重結合に由来する3060~3090 $\mu$ mおよび940~960 $\mu$ mの波長は存在せず、これはまた元素分析が11.10%、アミノ酸窒素成分が5.67%であり、これらのことからこのものは前記した一般式で示されるコハク酸イミド基を有するジアミンにおいてn=2.0と同一化合物であることが確認された。

#### 実施例 1

ヨ、ジフェニルメタンビスマレイミド(0.1モル)5.584gと、前記参考例1で得たコハク酸イミド基を有するジアミン(n=2.0)3.774gを均一に混合粉砕し、150℃で30分間加熱したところ、透明状のプレポリマーが得られた。つぎに、これを温度200℃、圧力200 $\mu$ m/cm<sup>2</sup>にて10分間加圧成形したのち、直ちに冷却したところ、淡赤褐色透明の成形物が得られ、このものは温度250℃で16時間加熱処理したが、発泡、クラックは全くなかつた。なお、これについて種々試験したところ下記に示すような結果が得られた。

ロッキング硬度 Mスケール (ASTM D-785)

120

曲げ抗折力 (常 温) (JIS K-6911)

152 $\mu$ m/cm<sup>2</sup>

曲げ抗折力(200℃) (JIS K-6911) 121 $\mu$ m/cm<sup>2</sup>  
曲げ弾性率(常 温) ( ) 450  
" (200℃) ( ) 650  
静電正接(50 Hz) ( ) 20 $\times 10^9$   
成型収縮率 ( ) 0.25  
熱変形温度 (ASTM D-648) 390℃

#### 実施例 2

ジアミノジフェニルプロパン(0.5モル)  
11.51gをヨ、メチルピロリドン150gに溶解し、これに無水マレイン酸(0.5モル)2.242gを徐々に添加したところ、透明溶液が得られた。つぎにこの溶液を窒素ガス気流下に1時間20分で徐々に温度150℃まで昇温したところ、120℃付近から開環イミド化反応による脱水反応が起り、170℃にて5.2g(収率96.3%)の水分が留出した。さらに175℃にて15時間攪拌冷却し、これにヨ、

N-ジフェニルメタンビスマレイミド(0.9モル)318.94gとN-メチルピロリドン455gを加え、150℃で30分間反応を行なわせたところ、粘度152 cps (25℃)の赤褐色透明ワニスが得られた。

つぎに、このワニスをアミノシラン A-1100 (U. C. O社製)1多水溶液で処理したガラスクロス(商品名WB 181、日東紡社製)に含浸させ、熱風乾燥機を使用して150℃で15分間乾燥を行なつて、樹脂付着分4.3%のプレブルグを作つたのち、これを積載し温度200℃、圧力50 kg/cm<sup>2</sup>の条件で1時間加圧したところ、強靱な歪みのない積層板が得られ、このものはA試験したところ、下記に示すような結果を示した。

曲げ抗折力(常 温) (JIS K-6911) 726 kg/cm<sup>2</sup>  
 (200℃) ( ) 522 #  
 曲げ弾性率(常 温) ( ) 2700

特開 昭43-41488 (5)

曲げ弾性率(200℃) (JIS K-6911) 2700

曲げ抗折力( 温) ( ) 478 kg/cm<sup>2</sup>  
 (250℃、1000時間加熱後)

成型収縮率 12%

#### 実施例 5

無水マレイン酸1.1モルおよびヘキサメチレンジアミン2.1モルから生成したコハク酸イミド基を有するジアミン30.2gとN,N'-ジシクロヘキシルメタン74.0gを均一に混合溶解したのち、これを4×10×100mmの直方体の鋳型に鋳込み、180℃にて1時間保持し、硬化完了後これを急冷したところ、透明な気泡およびクラックの全くない強靱な成型品が得られた。

代理人 弁護士 山 本 亮 一

#### 4. 前記以外の発明者

住所 アンナ インベ  
群馬県安中市磯部30607

氏名 ヤ モト フナ ト  
矢 本 真 人

住所 アンナ インベ  
群馬県安中市磯部3丁目14011

氏名 ニ モト ナレン  
島 本 恵

#### 手続補正書 (自発)

昭和47年10月18日

特許庁長官 三宅 幸夫 殿

#### 1. 事件の表示

昭和47年特許願第81998号

#### 2. 発明の名称

耐熱性熱硬化性樹脂の製造方法

#### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(206) 信越化学工業株式会社

#### 4. 代理人

住所 東京都中央区日本橋本町4丁目9番地、永井ビル  
 (電話東京 (03) 0850, 0852)

氏名 山 本 亮 一

5. 補正の対象

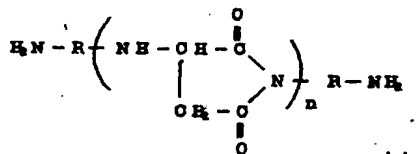
明細書

6. 補正の内容

- 1) 明細書第1頁の「特許請求の範囲」を別紙の通りに訂正する。

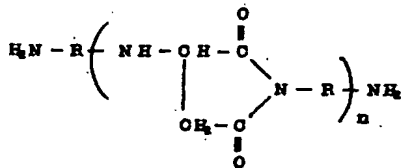
2) 第4頁1～2行の

「一般式



」を

「一般式



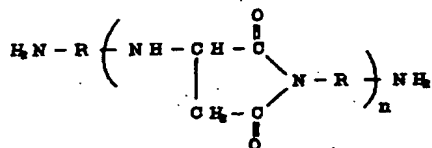
」

と訂正する。

特許請求の範囲

N, N' 置換ビスイミド化合物と、

一般式

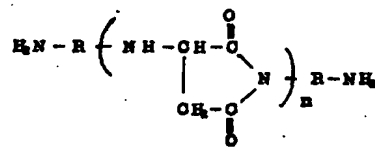


(式中、Rは二価の芳香族基であり、nは1～10の数である。)で示されるコハク酸イミド基を有するジアミンとを混合加熱することを特徴とする耐熱性熱硬化性樹脂の製造方法。

3) 第7頁1行の

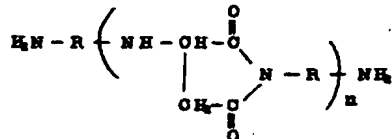
特開 昭49-41488 (併)

「



」を

「



」

と訂正する。

- 4) 第8頁9～10行の「ビスー(アミノフェニル)ジメタルレタン」を「ビスー(ジアミノフェニル)ジメタルレタン」と訂正する。